

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ガス分離膜支持基材およびその製造方法、ならびにガス分離フィルタ
Supporting Base For Gas Separating Membrane, Producing Method Thereof And Gas
Separating Filter

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガス分離フィルタを製造する際に使用されるガス分離膜支持基材と、該基材を用いたガス分離フィルタに関するものである。

【従来の技術】

省エネルギー型の気体分離技術として、近年、膜による気体の選択分離法が注目されている。例えば、最近、燃料電池の実用化研究が進んでくるにつれて、燃料となる水素ガスを如何に高純度で効率よく製造するかが重要な課題となっており、その代表的な方法として、都市ガスや天然ガスの如き炭化水素ガスの熱分解によって水素を製造し、該生成ガス（粗製ガス）から高純度の水素を得る方法がある。この場合、熱分解によって得られる粗製ガスには、水素の他、一酸化炭素や炭酸ガスなどが多量含まれているので、それらを含む粗製ガスの中から水素を分離する必要がある、そのための分離法として、多孔質体の表面にPdなどの水素透過膜（ガス分離膜）を形成した水素透過部材（ガス分離フィルタ）を使用する方法が知られている。また、水素以外のガスの選択分離も表面に形成するガス分離膜を適宜選択することによって可能であり、例えばゼオライト膜、炭素膜、無機有機複合シリカ系膜、アモルファスシリカ系膜等を表面に形成したガス分離フィルタも存在する。

ガス分離フィルタを製造する際に、ガス分離膜の支持用に用いられる多孔質体としては、粉末を焼結した多孔質の金属やセラミックス、金属不織布の焼結体、あるいは発泡メタル、更にはバルク材に微細な穴を無数に明けたものなどが用いられている。

そしてこれら多孔質体の表面に、例えばスパッタリング法、アーキイオンプレーティング（以下、AIPという）法、めっき法、溶射法、もしくは圧延箔の積層法などによってガス選択透過性の膜（ガス分離膜）を形成し、ガス選択透過部材（ガス分離フィルタ）を得ている。

ところで、ガス分離フィルタに求められる性能としては、分離すべき対象ガスのみを効率よく選択透過し得ることはもとより、工業的実用化を可能にするには、単位面積当たりのガス透過量を増大して生産性を高めることが重要となる。

こうした要望を叶えるには、緻密且つ薄肉で高いガス透過量を確保することのできるガス分離膜が必要となる。そして、このような薄肉のガス選択透過膜を実用化するには、膜を支える支持基材が必要となるが、ガス分離フィルタとしての性能は該支持基材によっても著しく変わってくる。また該支持基材の構成は、ガス分離フィルタとして実際の装置に組み込む際の施工性（溶接接合性など）や、連続使用時の耐久性にも大きな影響を及ぼす。

そのため、ガス分離膜の支持基材についても幾つかの改良研究がなされている。

例えば特開昭62-121616号公報には、支持基材として2層構造のセラミックス多孔質体を用い、表面層（粗製ガス接触面側）のみを微粒焼結体層とすることによって、その表面に形成されるガス分離膜の緻密性を高める技術が提案されている。ところが支持基材としてセラミックスを用いた場合には、次の様な問題が生じてくる。

①ジョイント部材との接合性が非常に悪いため、ガス選択透過装置（ガス分離装置）に組み込む際の接合や気密保持が難しい、②セラミックス多孔質体の粒径をサブミクロンレベルにすることは容易であるが、選択分離操作時の圧損が高くなり、満足のいく生産性が得られ難い。一方、圧損低減を狙って多孔質体の粒径を数 μm 以上にすると、支持基材としての強度や靱性が極端に低下し、割れや欠け等を起こし易くなる。

そこで、本出願人は上記課題を解決すべく研究開発を重ねた結果、ガス選択透過膜支持基材として、多層構造の金属製多孔質焼結体からなり、ガス選択透過面側は、焼結体の相対密度が少なくとも60%で且つ焼結体粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、粗製ガス接触面側は、焼結体粒子の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 $45\mu\text{m}$ 以下で且つ開口面積率が30%以上である支持基材の発明を完成し、すでに開示した（特開2002-219341号公報）。

【発明の概要】

特開2002-219341号公報に開示したガス選択透過膜支持基材（ガス分離膜支持基材）は、高いガス透過性能を確保しつつ、従来のセラミックス質の支持基材に指摘される溶接性や耐久性不良を解消できるものである。

しかしながら、ガス分離装置の実用化に向けて一層の生産性向上のため、高いガス透過性能が要求されるとともに、溶接等の施工作業が削減できる支持基材の開発が要請されている。

そこで、本発明は、従来よりさらに高いガス透過性能を有し、かつ溶接等の施工作業が削減可能な金属焼結体からなるガス分離膜支持基材を提供することを目的とする。

上記課題を解決する本発明は、ガス分離膜を支持するための基材であって、多層構造の筒状の金属製多孔質焼結体からなり、前記多層構造の中の分離後ガス接触面側層は、焼結体の相対密度が少なくとも30%で且つ焼結体粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、前記多層構造の中のガス分離膜形成面側層は、焼結体粒子の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 $45\mu\text{m}$ 以下で且つ開口面積率が30%以上であり、該金属製多孔質焼結体の外径が 15mm 以下で且つ長さが 100mm 以上である。ここで長さ 100mm 以上とは、複数の基材を溶接などの接合法により接合して得られた基材の長さではなく、接合部を有さない単品での長さが 100mm 以上であることを意味する。

上記構成のガス分離膜支持基材において、前記金属製多孔質焼結体が、アスペクト比2未満の粒子を焼結したものとするのが好適である。

上記構成のガス分離膜支持基材において、前記ガス分離膜形成面側層の焼結体表面に反応防止層または拡散防止層が形成するのが好適である。

また、本発明は、上記構成のガス分離膜支持基材を製造する方法であって、前記多層構造の各層をそれぞれ構成することとなる金属粉末の生材料を、最内層を構成する生材料から最外層を構成する生材料へと順次前層に外嵌した状態で連続的に押し出し、得られた多層構造の筒状の生材料を焼結するものである。ここで、その焼結の前に、前記多層構造の筒状の生材料を所定長さに切断してもよい。

上記のガス分離膜支持基材製造方法において、前記多層構造の各層をそれぞれ構成することとなる金属粉末の生材料を、前層と同じまたは前層より低い押し出し圧力で押し出すようにするのが好適である。

また、本発明は、上記構成のガス分離膜支持基材におけるガス分離膜形成面側に、ガス分離膜を形成してなるガス分離フィルタである。

上記構成のガス分離フィルタにおいて、前記ガス分離膜を、金属膜、ゼオライト膜、炭素膜、無機有機複合シリカ系膜、またはアモルファスシリカ系膜とすることができる。

本発明は以上のように構成されており、従来よりさらに高いガス透過性能を有し、かつ溶接等の施工作業が削減可能な金属焼結体からなるガス分離膜支持基材を提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るガス分離膜支持基材とガス分離フィルタの断面構造を例示する要部断面模式図である。

【図 2】

本発明に係るガス分離膜支持基材の製造方法を例示する要部断面模式図である。

【発明の好ましい形態】

上記の様な要件を満たす多孔質の金属製多孔質焼結体からなる支持基材であれば、分離後ガス接触側は、焼結体の相対密度が少なくとも 30% で且つ焼結体粒子の平均粒径が 10 μm 以上であり、ガス分離膜側は、焼結体粒子の平均粒径が 8 μm 以下、最大粒径 45 μm 以下で且つ開口面積率が 30% 以上としている。このため、緻密でしかも開口面積率の高いガス分離膜側に、ガス分離膜を形成することにより、優れたガス透過能を有するガス分離フィルタが得られ、高生産性の下で目的のガスを高純度に分離回収することのできるガス分離装置を得ることができる。また、金属製多孔質焼結体の外径を 15 mm 以下の細径としていることから、基材の単位体積当りの表面積を大きくでき、ガス分離効率をさらに向上させることができる。なお、金属製多孔質焼結体をあまり細径にし過ぎると支持基材の肉厚が確保できず強度が低下するため、好ましくは 2 mm 以上、より好ましくは 4 mm 以上とすることが望ましい。また、金属製多孔質焼結体を 100 mm 以上の長尺とし

ていることから、長手方向における継ぎ目を少なくすることができるため、溶接等の施工作業が削減でき、より施工性が高められる。なお、あまり長尺にし過ぎると支持基材の取扱いが不便になるため、好ましくは3 m以下、より好ましくは1 m以下とすることが望ましい。

以下、上記要件を定めた理由を詳細に説明していく。

先ず多孔質体焼結体の素材としては、耐酸化性などの耐環境性や設備施工時の接合性、設備稼働時の耐久性などを考慮して金属材が使用される。金属の種類は特に制限されず、チタンやニッケル、アルミニウムの如き非鉄金属やそれらの合金を使用することも可能である。耐熱性や耐酸化性、構造強度、コストなどを総合的に考慮して最も好ましいのは鉄基金属である。鉄基金属の中でもステンレス鋼が最適である。

従来では、ガス分離膜と多孔質体との反応抑制に主眼を置き、支持基材としてアルミナなどの多孔質セラミックスが使用されている。しかし、セラミックスは溶接接合などが非常に困難であるため装置を組立てる際の施工性が極端に悪く、しかも接合強度不足によって満足のいく耐久性も得られ難くなることが指摘される。本発明では、支持基材として金属焼結体を用いているので、溶接接合性が良好で装置組立て時の施工性が良好であるばかりでなく設備の耐久性も向上し、連続使用時の設備全体の信頼性を高めることができる。

金属焼結体を用いた支持用基材は、金属製とはいえ多孔質焼結体であるので、接合に例えばTIG溶接やMIG溶接の如き通常の溶接法を採用すると、溶接部やその周辺にクラックなどが生じ易くなる傾向が見られる。したがって、金属焼結体を用いた支持用基材の接合法としてはレーザー溶接や電子ビーム溶接、その他の溶接方法として、摩擦接合やろう付け接合を採用することが望ましい。特にろう付け接合は比較的相対密度が低い場合でも良好な接合が確保できるので、最も好ましいものである。また、このような接合法を採用した場合でも、金属製多孔質焼結体の相対密度があまりに低いと、接合部やその周辺にクラックや隙間が生じ易くなる。したがって、こうした障害を防止して安全且つ確実な接合を保証するには、金属製多孔質焼結体の相対密度で30%以上を確保することが必須となる。

本発明に係る支持用基材は、前述の如く多層構造、代表的には2層構造を有する多孔質焼結体である。ここで、表面にガス分離膜が形成されるガス分離膜側層は、必ずしも相対密度を30%以上にする必要はない。相対的に厚肉で溶接接合の主体となる分離後ガス接触側層の相対密度を30%以上とすることで、優れた接合性を確保することができる。但し、ガス分離膜側層の相対密度が高くなり過ぎると圧損が増大しガス透過量が低下してくるので、好ましくは90%以下、より好ましくは70%以下、特に好ましくは55%以下に抑えるのがよい。なお、ガス分離膜側層が55%以下の相対密度の場合には、前記接合時の障害が比較的発生しやすいので、接合方法においてもろう付け接合を採用することが推奨される。

一方、支持基材としての多孔質焼結体の穴径は、ガス選択透過処理時における圧損を低

減する上では可能な限り大きくすることが好ましい。その反面、基材表面に緻密で薄肉のガス透過膜をより確実に形成するには、穴のサイズは可能な限り小さくすることが望ましい。膜厚が $10\mu\text{m}$ 程度以下のガス選択透過能に優れた緻密な膜の形成を実現するためには、ガス分離膜形成面側層における金属焼結体粒子の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下とし、且つ最大粒径を $45\mu\text{m}$ 以下にすればよい。

ガス分離膜形成面側層の焼結体粒子の平均粒径が $8\mu\text{m}$ を超えると、当該焼結体の表面に形成される粗大な穴が多くなるので、その表面に形成されるガス分離膜が緻密なものになり難くなる。また、ガス分離膜形成面側層の焼結体粒子として最大粒径が $45\mu\text{m}$ を超える粗大物が存在するとその周辺に大きな穴が形成されるので、緻密なガス分離膜の形成が困難になる。よって、支持用基材のガス分離膜形成面側層は、緻密なガス分離膜の形成を可能にするため、当該面における焼結体粒子の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下とし、且つ最大粒径を $45\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下に抑えることが必要となる。但し、その焼結体粒子の平均粒子径が小さすぎるとガス透過量が減少する傾向が生じてくるので、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上とするのがよい。

上述の如く、本発明の支持基材においては、ガス分離膜形成面側層の焼結体粒子の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下とし、且つ最大粒径を $45\mu\text{m}$ 以下に抑えることによって、緻密で欠陥のない薄肉のガス分離膜を容易に形成できる。しかし、支持基材である多孔質焼結体全体の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下にすると、支持層としての圧損が非常に大きくなるので、ガス透過量が激減して生産性向上の目的が果たせなくなる。

支持基材を薄くすれば圧損を低下させることはできるが、そうすると薄膜支持構造体として強度不足になる他、溶接接合性にも悪影響が生じてくる。したがって、支持基材としての厚さは少なくとも 1mm 程度以上は確保することが望ましい。そこで本発明では、薄膜支持構造体としての強化効果や溶接性を確保しつつ圧損を最小限に抑えて十分なガス透過量を確保するための要件として、金属製多孔質焼結体のガス分離膜形成面側層の焼結体粒子は平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下で且つ最大粒径が $45\mu\text{m}$ 以下とし、支持層の主体となる分離後ガス接触側層の焼結体粒子は平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上（好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上で、支持層としての構造強度を確保する上で好ましい上限は $30\mu\text{m}$ 程度以下）で、且つ接合性を考慮して相対密度を 60% 以上に規定している。

また、如何に支持基材の圧損を低下させ且つガス分離膜を薄くしても、支持基材を構成する上記焼結体のガス分離膜が形成される表面の開口面積率が小さいと、ガス分離膜の有効なガス選択透過面が支持基材表面の非開口面によって塞がれることになり、十分なガス透過量が得られなくなる。従って、こうした障害を抑えて十分なガス透過量を確保するには、支持基材のガス分離膜形成面側表面の開口面積率が 30% 以上、好ましくは 35% 以上を確保すべきである。

また、上記焼結体の外径が大き過ぎると、焼結体の単位体積に対する表面積が減少して

ガス分離膜の表面積も減少するため、所定のガス透過量（生産量）を得るためにはガス分離装置が過大となる。従って、十分なガス分離膜の表面積を確保し、ガス分離装置を過大としないためには、焼結体の外径は15 mm以下とすべきである。

また、上記焼結体の長さが短すぎると、所定のガス透過量（生産量）を確保するために長手方向における継ぎ目を多くせざるを得なくなるので、溶接等の施工作業が増加し、施工性が阻害される。従って、溶接等の施工作業を削減して十分な施工性を確保するには、焼結体の長さは100 mm以上とすべきである。

図1は、本発明に係る支持基材およびその表面にガス分離膜を形成したガス分離フィルタを例示する断面拡大説明図であり、最も代表的な2層構造のものを示している。

すなわち図示する支持基材は、分離膜形成面側を構成する焼結体層（B層）と、分離後ガス接触面側を構成する焼結体層（A層）とによって構成される。

A層は、前述の如く焼結体粒子の粒径が10 μ m以上の焼結体によって構成されており、粒子間空隙も比較的大きいので通気抵抗は小さく、圧損の少ない支持主体の層となる。また該A層は、溶接接合を容易且つ確実に行ない得るよう相対密度を30%以上に設定されている。より好ましい相対密度は40%以上であるが、相対密度が高すぎると圧損が増大して水素透過量が低下してくるので90%以下、より好ましくは85%以下に抑えるのがよい。

一方B層は、前述の如くガス分離膜形成側を構成するもので、緻密で欠陥のないガス分離膜をより確実且つ容易に行なえる様、焼結体粒子平均粒径が8 μ m以下で、最大粒径が45 μ m以下に抑えられている。それに加え、十分な水素透過量を確保するため、開口面積率が30%以上、より好ましくは35%以上となるように設定される。

A層、B層とも焼結体を構成する焼結体粒子のアスペクト比（＝長径／短径）を大きくし過ぎると（すなわち、繊維状とすると）、焼結体の開孔率が低下し、ガス透過性が悪化する。特に、焼結体の生材料を後述の押し出し成形法により形成すると、繊維状粒子の長軸（＝長径）が押し出し方向と平行（ガス透過方向と垂直）に並び空隙を塞ぐためガス透過性をさらに阻害する。従って、焼結体の開孔率を維持し、ガス透過性を確保するため、焼結体粒子のアスペクト比は2未満とする。

これら2層構造の焼結体からなる支持基材において、前記A層は、支持基材の構造強度を確保すると共に溶接接合性を高めるための主たる層となるものである。前記A層の厚さは、好ましくは0.5 mm程度以上、より好ましくは0.7 mm程度以上とする。該A層の厚さの上限は特に制限されないが、1 mm程度の厚さで構造強度や溶接性は十分確保することができるので、1.5 mm程度以下、より好ましくは1.2 mm程度以下に抑えることが望ましい。それ以上に前記A層を厚肉にすることは、重量を高めるだけであり、経済的にも不利である。一方B層は、緻密で欠陥のないガス分離膜の形成を可能にするための層である。前記B層には構造強度や溶接性に対する改善効果はそれほど要求されないので、例えば50 μ m程度以下の比較的薄肉でも前記B層は十分に目的を果たすことができ

る。しかし、前記B層を厚くし過ぎると、通気抵抗の増大によってガス透過量を下げる原因になるので、好ましくは $200\mu\text{m}$ 程度以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下に抑えることが望ましい。

本発明ではA層側が通気抵抗の少ない支持と溶接性主体の層で構成され、B層側が開口面積率の大きい緻密な層で構成されておればよい。したがって、図1の例のようなA層とB層からなる2層構造のものに限らず、こうした要件を満たす限りA層とB層の間に、通気抵抗や相対密度が両層の間値的な値を有する他の層を1もしくは2以上形成して多層構造とすることも可能である。多層構造とした場合、通気抵抗や相対密度がA層側からB層側にかけて連続的に変化するような傾斜構造とすることも可能である。

次に、上記の様な要件を備えた多層構造の金属焼結体を製造する方法について述べる。

ここで、本発明に係る支持基材は上述のとおり細径・長尺であるため、従来の圧粉成形法（特開2002-219341号公報の段落[0036]～[0041]参照）やCIP成形法では成形が困難である。すなわち、圧粉成形法では、成形体の2～3倍の充填深さを有する金型を必要とすることから、 100mm 以上の長尺のものを形成することは事実上不可能である。また、CIP成形法ではゴム型を介して圧荷する構造のため、細径・長尺のものを成形しようとしても軸方向の圧縮力が低下し、成形できない。

これに対し、例えば図2に示すような押し出し成形法により成形を行うことにより、細径・長尺のものも容易に成形できる。図2は外層と内層からなる2層構造の支持基材を製造する場合の例である。符号1は支持基材の各層を形成することとなる生材料を2層構造とするためのダイスである。符号2および3は生材料をダイス1に供給するためのノズルである。ダイス1内には、ノズル2、3とそれぞれ連通する生材料導入孔12、13と、これら生材料導入孔12、13と連通し、ダイス1表面の断面円環状の開口部15に連通する、外径 15mm 以下の円筒状の通路14が設けられている。生材料導入孔12、13は生材料の流れの上流側から順次円筒状の通路14の外周側に連通している。

焼結体粒子の径は、焼結原料として用いられる金属粒子（金属粉末）の粒子径によってほぼ決まる。焼結する際には、隣接する金属粒子同士が表面の一部で拡散接合するだけであり、金属粒子そのもののサイズは殆ど変わらない。したがって、平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の金属粒子にバインダと蒸留水を添加し混練して得た生材料aと、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の金属粒子にバインダと蒸留水を添加し混練して得た生材料bを用いる。バインダとしては、通常の押し出し成形に用いられるセルロース、メトロース、ワックスなどを用いればよい。金属粒子とバインダとの分散を良くするため、真空中で脱気しながら混練するのが望ましい。図示しない押し出し成形機を用いて生材料bをノズル2から、生材料aをノズル3から連続的に押し出し、ダイス1の生材料導入孔12、13内に供給する。生材料導入孔12内に供給された生材料bは円筒状の通路14に充填された状態で開口部15に向かって連続的に押し出される。一方、生材料導入孔13内に供給された生材料aは、通路14内に押し込まれ、前層である生材料bの層に外嵌した状態、す

なわち2層構造となって開口部15から押し出される。このようにして外径15mm以下の2層構造の円筒状の生材料が連続的に形成される。

上記押し出し成形に際し、生材料bをノズル2から押し出す圧力（吐出圧力） P_1 、生材料aをノズル3から押し出す圧力（吐出圧力） P_2 は、 $P_1 \geq P_2$ とすることが望ましい。すなわち、 $P_1 < P_2$ とすると、生材料bの供給量が生材料aの供給量に比べて過大となり外層の層厚が厚くなり過ぎ、焼結体のガス透過性が悪化してしまうからである。2層構造の各層の厚さは、 $P_1 \geq P_2$ の条件下で吐出圧力 P_1 と P_2 とを適宜変更することにより調整することができる。具体的な吐出圧力 P_1 、 P_2 は生材料中の金属粉末の粒径やバインダの量により異なるが、 P_2 を過度に小さくすると外層が供給できなくなるので、例えば $P_2/P_1 = 0.5 \sim 1.0$ の範囲で調整すればよい。

特開昭59-224309号公報には、複数のセラミックスの生材料を順次前層に外嵌した状態で押し出して複合セラミックス管を成形する方法が開示されている。この方法では生材料の吐出圧力は外層になるほど高くしている。これは、複合セラミックス管の強度は外層で確保する必要があることから、外層の厚さを比較的厚く形成するためと考えられる。

これに対し、本発明では外層のガス透過性を確保する必要性から、上記従来技術（特開昭59-224309号公報）とは全く異なる思想により、各層の厚さを制御するものである。

このようにして押し出した2層構造の円筒状生材料を100mm以上の適当な長さで切断し、乾燥後焼結を行うことにより本発明の焼結体が得られる。

焼結体の分離後ガス接触面側の相対密度およびガス分離膜形成面側の開口面積率は、生原料に配合するバインダ量により調整することができる。また、バインダ量の調整の他、有機材料でできたビーズ等を添加してもよい。

本発明の製造方法において、粘性の高いバインダーを用いると、押出し時の流動性が低下するため成形体表面に大きな気孔（欠陥）を作りやすくなる。成形体表面に $10\mu\text{m}$ 以上の大きな気孔があると、 $10\mu\text{m}$ 以下の緻密な薄膜の成膜が困難となる。このため、ピンホールの存在するガス分離膜が成膜される。ガス分離膜にピンホールが存在すると、そこからガスが漏れるので分離後のガス純度が低下する。 $10\mu\text{m}$ 以上の膜厚で成膜するとピンホールは低減できるがガス透過量を低下させる。前述の生材料a、bは粒度をそろえているので、ピンホールができやすいため、粘性が低めのバインダーを使用する必要がある。例えば、バインダーをメトローズとした場合、粘度の低い型番のメトローズを使用することによりピンホールの形成を防止することができる。少なくとも、バインダーの2%水溶液での粘度を $12000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下とする必要がある。

また、円筒状生材料を3層以上の構造とするための手段も上記と本質的に異なるものではない。層数に応じて、生材料を供給するノズルの数およびダイス1に設ける生材料導入孔の数を増加すればよい。

前述の実施形態においては、外層（生材料 a から作られる）がガス分離膜形成層であり、内層が（生材料 b から作られる）が分離後ガス接触層である。支持体の上にガス分離膜を成膜する場合、外層の上に成膜の方が成膜しやすいので、このような外層・内層の構成が望ましい。しかし、これに限らず、内層がガス分離膜形成層であり、外層が分離後ガス接触層であるように構成してもよい。この場合は、生材料 a をノズル 2（内層側）から押し出す圧力 P1、生材料 b をノズル 3（外層側）から押し出す圧力 P2 は、 $P2 \geq P1$ とする。

好ましい成形圧力（生材料の吐出圧力）や焼結温度は金属の種類等によって変わる。最も一般的なステンレス鋼粉末を使用する際の好ましい成形圧力（生材料の吐出圧力）は、1 MPa 以上、18 MPa 以下、より一般的には 3 MPa 以上、15 MPa 以下である。後述の実施例に示すように、成形圧力が小さすぎると各層の厚さの比率が一定しなくなり、一方、成形圧力が大きすぎると円筒状生材料の肉厚が一定しなくなるためである。

押し出し後の生材料成形体はやわらかく変形しやすいため、それを乾燥固化させるために焼結前に乾燥させる。ローラ乾燥機などにより成形体を回転させながら乾燥することが好ましく、これにより成形体の変形および偏心が防止され、直線性が維持される。

焼結は、200℃以上600℃以下の脱ろう熱処理後、焼結温度800℃以上、1000℃以下、より一般的には850℃以上、950℃以下で行う。この際、脱ろう熱処理は焼結と別々の工程で行っても良いし、連続の工程で行っても良い。焼結温度が低すぎると焼結しないまたは焼結に長時間を要し、焼結温度が高すぎると焼結が進み過ぎて相対密度が上昇したり、焼結による収縮が大きくなり変形するためである。押し出し成形や焼結時の雰囲気は、金属粉末が酸化されて焼結不良となるのを防止するため、非酸化性雰囲気下で行なうことが望ましい。

支持基材における上記 B 層の表面にガス分離膜 C を形成するに当たっては、B 層の表面に反応防止層または拡散防止層 D を形成してからガス分離膜 C を形成することが望ましい。該基材を構成する金属成分が、ガス分離膜 C を構成する物質と反応したり、ガス分離膜 C 方向に拡散移行してそのガス選択透過性能を劣化させる恐れがあるからである。

かかる拡散防止層としては、当該焼結金属自体の酸化物層あるいはその他のセラミックス層が例示される。前者の酸化物層は、焼結体表面を酸化処理することによって形成することができ、後者のセラミックス層は、セラミックス材をスパッタリング法、イオンプレーティング法、ゾル・ゲル法など任意の方法でコーティングすることによって形成すればよい。焼結体としてステンレス鋼を使用したときに形成される前記酸化物層は、Cr、Fe、Mn を主体とする酸化物である。ここで、該酸化物層中の Mn 含有量が 40 質量%を超えると、Mn 酸化物が使用時に徐々に減少し拡散防止作用が経時的に低下し易いので、酸化物層中の Mn 含有量は 40 質量%以下に抑えることが望ましい。

また、他の拡散防止層を構成するセラミックスとしては、酸化物、窒化物、炭化物、硼化物などの何れであっても構わない。形成が容易で且つ優れたバリア性を与える上で特に好ましいのは、酸化鉄、酸化クロム、酸化アルミ、窒化クロムなどである。この際、焼結

体表面を酸化処理して酸化物皮膜を形成し、更にその上にセラミックス層を形成すれば、拡散防止効果を一層高めることができるので好ましい。

これら拡散防止層による拡散防止効果を有効に発揮させる上で好ましい厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度以上、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 程度以上である。該拡散防止層が厚くなり過ぎると、ガスの透過が阻害されてガス透過量を少なくする原因になるので、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 程度以下、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 程度以下に抑えることが望ましい。また、該拡散防止層は、あくまでも焼結体中の金属成分がガス選択透過膜方向へ拡散移行するのを阻止するためのものであるから、ミクロ的には、前記図1にも示した様に、焼結体表面の開口部を塞ぐことなく焼結体粒子の表層側のみに形成することが望ましい。

そして本発明のガス分離フィルタは、上記多層構造の焼結体からなる支持基材におけるB層側にガス分離膜Cを形成することによって製造される。該ガス分離膜Cとしては、前述の如くPdもしくはその合金膜、Ti, Zr, V, Nb, Taやそれらを含む合金膜が使用できる。この他、分離しようとするガス種に応じて、ゼオライト膜、炭素膜、無機有機複合シリカ系膜、またはアモルファスシリカ系膜を用いることもできる。

該ガス分離膜Cの厚さは特に制限されないが、ガス分離膜としての強度を確保しつつ十分なガス透過量を確保する上で好ましいのは $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $12\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $8\ \mu\text{m}$ 以下である。

Pdもしくはその合金膜、Ti, Zr, V, Nb, Taやそれらを含む合金膜の形成法としては、前述した様にスパッタリング法やアークイオンプレーティング法などが好ましい方法として例示される。

ゼオライト膜の形成方法としては、ゾルもしくはゲルを支持基材上に担持させて水熱処理によりゼオライト膜を合成する方法、合成用のゾルに支持基材を浸漬後、水熱処理を行い支持基材上にゼオライト膜を合成する方法など、従来用いられてきた各種の手法を用いることができる。出発原料としてゼオライト骨格金属源、アルカリ金属源および水の混合物を用い、必要に応じてテンプレートや結晶化促進剤を添加することができる。

ゼオライト骨格金属源としては、従来のゼオライト製造に用いられている各種金属源が用いられる。例えば、シリカ（シリカコロイドゾル）やアルミナ（硝酸アルミニウム、ペーマイトゾル、シリカーアルミナ複合コロイド）を用いることができる。

アルカリ金属源としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を用いることができる。

テンプレート、結晶促進剤としても、従来使用されているもの、例えばテトラメチルアンモニウム塩やテトラプロピルアンモニウム塩やテトラブチルアンモニウム塩などのテトラアルキルアンモニウム化合物、テトラブチルホスホニウム塩やベンジルトリフェニルホスホニウム塩などのホスホニウム化合物などを添加できる。

ゼオライト膜を構成するゼオライトの結晶系としては、A型、X型、Y型、T型、 β 型、ZSM-5、シリカライトなどが例示される。

炭素膜の形成方法としては、支持基材上に液状熱硬化樹脂を塗布した後に炭化を行う方

法など、従来用いられてきた手法を用いることができる。液状熱硬化樹脂としては、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリヤ樹脂、フラン樹脂などを用いることができる。また塗布方法としては、例えば熱硬化性樹脂を有機溶剤に溶かした溶液、あるいは水溶液に支持基材を浸漬する方法、熱硬化樹脂の溶液あるいは水溶液を噴霧器で均一に塗布する方法などがある。

無機有機複合シリカ系膜またはアモルファスシリカ系膜の形成方法としては、合成用のゾルに支持基材を所定時間浸漬し、水熱処理により支持基材上に膜を合成する方法、ゾルもしくはゲルを支持基材上に塗布させて焼成を行う方法など、従来用いられてきた各種の手法を用いることができる。金属および官能基源としては金属アルコキシド、有機金属化合物、ポリシラザン、例えばオルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラブチル、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジルコニウムテトラエトキシドなどを用いることができる。

本発明に係るガス分離膜支持基材およびガス分離フィルタの形状、構造は、外径および長さが上記範囲を満たす限り格別の制限はなく、ガス分離装置の形状、構造などに応じて円筒状、楕円筒状、角筒状など任意の形状に設計することができる。現在実用化されているガス分離装置に適用する上で最も一般的なガス分離フィルタの形状は、円筒状のものである。また、目的とするガスを筒状物の内側から外側に選択透過させるか、外側から内側に選択透過させるかによって、前記A、B層の形成側を設定すべきことは当然である。

本発明において、焼結体粒子の平均粒径や最大粒径、開口面積率は、焼結体表面を光学顕微鏡により1000倍の倍率で写真撮影し、その画像から75mm×95mmのサイズで10視野を観察して求めた。各写真においては、焼結体粒子1個1個に縁取りした。各粒子は粒成長を殆ど起こしておらず、原料として用いた粒子の形状・粒径をほぼ保っており、また多孔質体であるため、1個1個の粒子を十分に区別できる。得られた各写真を基にし、下記の方法で平均粒径（フルマン法）、最大粒径、開口面積率を求めた。

$$\text{平均粒径 (D)} = (4/\pi) \times (NL/NS)$$

NL：写真面上の任意の直線によってヒットされる単位長さ当たりの粒子数 NS：任意の単位面積内に含まれる粒子数
開口面積率は $[(\text{写真の総面積} - \text{粒子の占める面積}) / (\text{写真の総面積})] \times 100$

相対密度は、焼結体の寸法（体積）と重量から真密度を 7.8 g/cm^3 として求めた。

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明はもとより下記実施例に制限されるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例①】（押出し成形における吐出圧力の影響）

金属粉末としてステンレス鋼粉末を用い、上記押出し成形法により2層構造の金属多孔

質焼結体からなる、細径・長尺の支持基材の作製実験を行った。なお、ステンレス鋼粉末の材質としてはSUS316L、SUS310L、およびSUS430Lについてそれぞれ実施したが、いずれも同様の結果が得られたため、本実施例ではSUS316Lのものについて以下例示する。

外層用粉末として平均粒径 $4\mu\text{m}$ または $8\mu\text{m}$ （最大粒径は当然のことながら $45\mu\text{m}$ 以下である）、内層用粉末として平均粒径 $10\mu\text{m}$ または $45\mu\text{m}$ のものをを用いた。なお、両粉末ともほぼ球状であり、アスペクト比は2未満である。それぞれの粉末にバインダとしてのメトローズと蒸留水とを添加し、外層用のものは混練—真空押し出し成形機FM-P20E（宮崎鉄工製）に、内層用のものは混練—真空押し出し成形機FM-P30（宮崎鉄工製）にそれぞれ装入した。バインダの添加量は、内層用混合物に対しては30体積%、外層用混合物に対しては60体積%である。そして、それぞれの混練—真空押し出し成形機内において、装入物を真空中で脱気しながら混練して生材料a、bとし、図2に示すように、これらの生材料a、bをそれぞれノズル2、3から吐出圧力P1、P2にてダイス1の生材料供給孔12、13内に連続的に押し出し（押し込み）、ダイス1の開口部15から押し出された円筒状の生材料を長さ100mmで切断して成形体を作製した。

成形体の成形条件や構成と試験結果を表1、2に示す。得られた成形体を断面観察し、2層構造の各層厚が一定で外層の厚さが適当なものを○、2層構造が得られなかったものを×1)、2層構造は得られたものの外層厚さが肉厚（全層厚）の $1/2$ 以上のものを×2)、2層構造は得られたものの外層厚さが一定しないものを×3)、肉厚が一定しないものを×4)とした。

表1、2からも明らかなように、外層の吐出圧力が内層の吐出圧力と同じまたは低い実施例1-1、1-2、2-18は、何れも長さ100mm以上容易に押し出すことができ、得られた成形体の2層構造の各層厚が一定で外層の厚さが適当な、細径・長尺の成形体を得られている。比較例3、7、9、11は外層の吐出圧力を内層の吐出圧力と同じとしたが、成形圧力（吐出圧力）が過大な例であり、全層厚（肉厚）が一定しなかった。外層の吐出圧力が内層の吐出圧力より高い比較例1-12（比較例2-2、3、7、9、11を除く）では、2層構造が得られない、2層構造は得られたものの外層厚さが肉厚（全層厚）の $1/2$ 以上と過大である、2層構造は得られたものの外層厚さが一定しない、ため支持基材としての実用性を欠く。外層の吐出圧力が内層の吐出圧力の $1/2$ より低い比較例2-2では、2層構造が得られないため支持基材としての実用性を欠く。

〔実施例②〕（バインダ添加量の影響）

上記実施例1-1の条件で、バインダであるメトローズの添加量を順次変化させて作製した生材料の成形体をローラ乾燥機にて 150°C の熱風で10min以上乾燥した後、 $75\%\text{H}_2-25\%\text{N}_2$ 、または $100\%\text{H}_2$ 雰囲気中で $600^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ 脱ろう、さらに $900^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ 焼結を行い、円筒状の焼結体を作製した（なお、焼結体の表面には分離膜を形成しなかった。）。そしてこの円筒状の焼結体の一端には盲栓を、他端には枝管付の栓をロウ付

けまたは接着剤にて接合したものを用いて、焼結体のガス透過量を測定した。具体的には、枝管に真空ポンプを接続して、焼結体内部の空気を排気し続け、焼結体内部の圧力が定常状態に達したときのその圧力Pを真空圧力計により測定し、以下の式により焼結体のガス（空気）透過量qを求めた。

$$q = P \times Q / A$$

ここに、q：焼結体のガス透過量（L／（cm²・min））、P：焼結体内部の圧力（atm）、Q：真空ポンプの排気能力（L／min）、A：焼結体の外表面積（cm²）である。なお、単位「L」は「リットル」を意味する。

表3に、バインダ添加量と、得られた焼結体の内層の相対密度、焼結体のガス透過量および焼結体の形状を示す。ここで、焼結体の内層の相対密度は、予め内層の生材料を用いて同一条件で外層のない、すなわち単層の多孔質焼結体を作製し、上述の方法により測定した。

表3から明らかなように、バインダ添加量により内層の相対密度が制御できる。また相対密度が30%未満の比較例13、14では、焼結後の焼結体の変形が大きい、または焼結体そのものが形成できなかったため、ガス透過量の測定を実施できなかった。これに対し、相対密度が30%以上の実施例19～23では、焼結後の焼結体には変形は認められず形状は良好であり、ガス透過量（単位断面積当りのガス流量）も十分に確保されている。したがって、細径・長尺の効果と相俟って、従来よりさらに高いガス透過性能が得られる。

〔実施例③〕（ゼオライト膜の形成）

（1）ポリ容器に水、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを取り、室温で2時間攪拌した。その後、水ガラスを加え、さらに3時間室温で攪拌し均一な白色のアルミノシリケートゲルを得た。組成比はモル比で、SiO₂/Al₂O₃=3.6、Na₂O/SiO₂=1.4、H₂O/Na₂O=50とした。得られたゲル中に種結晶処理した、上記実施例1の焼結体を浸漬させ、オイルバス中で95℃、24時間の水熱合成を行った。得られたサンプルは蒸留水で洗浄し乾燥させた。XRD測定およびSEM観察により、X型ゼオライト膜の成膜を確認した。

（2）ポリ容器に水、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを取り、室温で2時間攪拌した。その後、水ガラスを加え、さらに3時間室温で攪拌し均一な白色のアルミノシリケートゲルを得た。ゲルの組成比はモル比で、SiO₂/Al₂O₃=2.5、Na₂O/SiO₂=0.88、H₂O/Na₂O=45とした。得られたゲルを16時間エージングした後、ゲル中に種結晶処理した、上記実施例1の焼結体を浸漬させ、オイルバス中で100℃、5時間の水熱合成を行った。得られたサンプルは蒸留水で洗浄し乾燥させた。XRD測定およびSEM観察により、Y型ゼオライト膜の成膜を確認した。

〔実施例④〕（炭素膜の形成）

上記実施例1-1の焼結体（実施例1の生材料成形体を実施例②に示す条件で焼結したもの）の開口部に栓をして管内に液が入らない状態としたものを、フェノール樹脂（群衆

化学製レヂトップPL-2211) / メタノール = 5 / 3 の質量分率で混合した液中に浸漬し、引き上げた後、1℃/min の加熱速度で300℃～500℃まで昇温し、6時間保持した。その後200℃まで降温してさらに2時間保持したあと室温まで徐冷した。SEM観察により、炭素膜の成膜を確認した。

【実施例⑤】(無機有機複合シリカ系膜)

テフロン容器 (テフロン：登録商標) にジメトキシジフェニルシラン / オルトケイ酸テトラエチル / NaOH / メタノール = 4 / 1 / 0.4 / 10 の組成比 (モル比) で原料を加え、30℃で1時間攪拌した。生成した沈殿物を取り出して集め、その中に開口部に栓をした上記実施例1-1の焼結体 (実施例1の生材料成形体を実施例②に示す条件で焼結したもの) を埋めこみ、300℃～400℃で5時間焼成した。AES (オージェ電子分光法) 分析、XRD測定およびSEM観察により、無機有機複合シリカ系膜の成膜を確認した。

【実施例⑥】(アモルファスシリカ系膜)

テフロン容器 (テフロン：登録商標) にオルトケイ酸テトラエチル / NaOH / メタノール = 5 / 0.4 / 10 の組成比 (モル比) で原料を加え、30℃で5分間攪拌した。その中に開口部に栓をした上記実施例1の焼結体を入れ、90℃で1時間静置した。その後、引き上げ300℃で5時間焼成した。XRD測定およびSEM観察により、アモルファスシリカ系膜の成膜を確認した。

【表1】

	外層粉末 平均粒子径 (μm)	内層粉末 平均粒子径 (μm)	外径/内径 (mm)	成形体長さ (mm)	外層吐出压力 (MPa)	内層吐出压力 (MPa)	結果
実施例1-1	4	10	15/10	100	4	5	○
実施例1-2	4	10	15/10	100	2.5	5	○
実施例2	4	10	15/10	100	5	5	○
比較例1	4	10	15/10	100	6	5	x ²⁾
比較例2-1	4	10	15/10	100	6	5	x ²⁾
比較例2-2	4	10	15/10	100	2	5	x ¹⁾
実施例3	4	10	15/10	100	12	12	○
比較例3	4	10	15/10	100	20	20	x ⁴⁾
実施例4	4	10	15/10	100	0.5	0.5	○
比較例4	4	10	15/10	100	0.1	0.1	x ³⁾
実施例5	8	10	15/10	100	5	5	○
実施例6	8	10	15/10	100	5	6	○
比較例5	8	10	15/10	100	6	5	x ²⁾
比較例6	8	10	15/10	100	6	5	x ²⁾
実施例7	8	10	15/10	100	12	12	○
比較例7	8	10	15/10	100	20	20	x ⁴⁾
実施例8	8	10	15/10	100	0.5	0.5	○
比較例8	8	10	15/10	100	0.1	0.1	x ³⁾
実施例9	4	45	15/10	100	5	5	○
実施例10	8	45	15/10	100	5	5	○

【表 2】

	外層粉末 平均粒子径 (μm)	内層粉末 平均粒子径 (μm)	外径/内径 (mm)	成形体 長さ (mm)	外層吐出 圧力 (MPa)	内層吐出 圧力 (MPa)	結果
実施例11	4	10	6/4	100	4	5	○
実施例12	4	10	6/4	100	12	12	○
比較例9	4	10	6/4	100	20	20	× ⁴⁾
実施例13	4	10	6/4	100	0.5	0.5	○
比較例10	4	10	6/4	100	0.1	0.1	× ³⁾
実施例14	8	10	6/4	100	4	5	○
実施例15	8	10	6/4	100	12	12	○
比較例11	8	10	6/4	100	20	20	× ⁴⁾
実施例16	8	10	6/4	100	0.5	0.5	○
比較例12	8	10	6/4	100	0.1	0.1	× ³⁾
実施例17	4	45	6/4	100	4	5	○
実施例18	8	45	6/4	100	4	5	○

【表 3】

	バインダ添加量 (体積%)	内層相対密度 (%)	ガス透過量 ($\text{L}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$)	焼結体の形状
実施例19	35	65	1.0	良好
実施例20	45	55	1.1	良好
実施例21	50	50	1.1	良好
実施例22	60	40	1.2	良好
実施例23	70	30	1.3	良好
比較例13	75	25	—	変形大
比較例14	90	10	—	焼結不能

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガス分離膜支持基材であって、多層構造の筒状の金属製多孔質焼結体からなり、前記多層構造の中の分離後ガス接触面側層は、焼結体の相対密度が少なくとも 30%で且つ焼結体粒子の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、前記多層構造の中のガス分離膜形成面側層は、焼結体粒子の平均粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下で且つ開口面積率が 30%以上であり、前記金属製多孔質焼結体の外径が 15 mm 以下で且つ長さが 100 mm 以上である。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のガス分離膜支持基材であって、前記金属製多孔質焼結体が、アスペクト比 2 未満の粒子を焼結したものである。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のガス分離膜支持基材であって、前記ガス分離膜形成面側層の焼結体表面に反応防止層または拡散防止層が形成されている。

【請求項 4】 請求項 1 に記載のガス分離膜支持基材であって、

【請求項 5】 請求項 1 に記載のガス分離膜支持基材を製造する方法であって、前記多層構造の各層をそれぞれ構成することとなる金属粉末の生材料を、最内層を構成する生材料から最外層を構成する生材料へと順次前層に外嵌した状態で連続的に押し出し、得られた多層構造の筒状の生材料を焼結する。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のガス分離膜支持基材の製造方法であって、前記多層構造の各層をそれぞれ構成することとなる金属粉末の生材料を、前層と同じまたは前層より低い押し出し圧力で押し出す。

【請求項 7】 ガス分離フィルタであって、請求項 1 に記載のガス分離膜支持基材における前記ガス分離膜形成面側層に、ガス分離膜を形成してなる。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のガス分離フィルタであって、前記ガス分離膜が、金属膜、ゼオライト膜、炭素膜、無機有機複合シリカ系膜、またはアモルファスシリカ系膜である。

【要約】

2層構造の筒状の金属製多孔質焼結体の各層をそれぞれ構成することとなる金属粉末の生材料a, bを、内層を構成する生材料aから外層を構成する生材料bへと順次前層に外嵌した状態で連続的に押し出し、得られた外径15mm以下の2層構造の筒状の生材料を100mm以上の長さに切断し、焼結することにより、高いガス透過性能を有し、かつ溶接等の施工作業を削減できる、細径・長尺の焼結体支持基材が得られる。これにより、高いガス透過性能を有し、かつ溶接等の施工作業が削減可能な金属焼結体からなるガス分離膜支持基材が提供される。